

## 고지재생연구(제8보)

- 제지 공정수 폐쇄화에 따른 오염 -

여 성 국 · 류 정 용<sup>†</sup> · 신 중 호<sup>†</sup> · 송 봉 근 · 오 세 균

### Recycling of Wastepaper (VIII)

- Contamination of Process Water by System Closure -

Sung-Kook Yeo, Jeong-Yong Ryu<sup>†</sup>, Jong-Ho Shin<sup>†</sup>,  
Bong-Keun Song, and Say-Kyoun Ow

#### ABSTRACT

This study was carried out to simulate the change of various properties of recycled water when zero-discharge system was applied to a KOCC recycling process. Contaminants such as chemical oxygen demand, anionic trash, and calcium hardness were gradually increased in the process water as the recycling was repeated. Especially, the increase of anionic trash and COD were closely related to the starch derived from corrugating adhesive in KOCC. Four kinds of water were compared in the preparation of handsheet to evaluate the performance of retention program. Waters used in this work were laboratory tap water, process water from Dong-II mill and the same one treated by UASB process, and closed white water prepared by KRICT. The result revealed that one of the major factors for reducing a retention power was the anionic trash accumulated in the recycled water.

#### 1. 서 론

제지산업은 폐수와 슬러지 등 다량의 오염물질을 발생시킴에 따라 환경오염 방지시설에 대한 연구 및 투자의 비용부담이 큰 공해산업인 반면, 고지를 재활용하여 사용하는 재활용 원료 비중이 타 산업에 비해 높은 환경친화적인 산업일 뿐만 아니라 세계 1위의 우수한 재활용 비율을 기록하고 있다. 현재 물 사용량의 증가 추세와 물 공급계획을

감안하면, 2006년부터는 물 공급이 수요를 충족시키지 못하게 되며 이에 따라 용수가격을 점차로 인상하여 생산 원가의 100%까지 현실화될 예정이다. 따라서 발생예방(pollution prevention)의 개념보다 폐수를 100% 재이용하여 오염원을 사전에 차단하는 무방류, 즉 "zero discharge"로의 전환이 요구되고 있다. 현재 제지산업의 용수 사용량 및 폐수 배출량은 생산량의 증가에 비례하여 지속적으로 증가하는 추세이나, 갈수록 심화되는

• 한국화학연구소 펄프제지연구센터(Pulp and Paper Research Center (PPRC), Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), P. O. Box 107, Yusung, Taejon 305-606, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: jyryu@pado.kRICT.re.kr, jhshin@pado.kRICT.re.kr

용수의 부족 및 가격 인상과 함께 폐수의 화학적 산소 요구량 기준 강화조치 등으로 인해 제지 공정에 사용되는 용수의 재활용률을 높여 용수 사용량 및 폐수 방류량을 줄이고, 나아가서는 무방류 시스템을 확립하고자 하는 노력이 시도되고 있다. 공정수의 폐쇄화를 통하여 제지공정이 무방류 시스템으로 발전하였을 때 얻을 수 있는 장점으로는 먼저, 폐수 배출로 인한 환경오염을 감소시키고 공정수 및 계 내에 투입된 에너지를 절약하면서 각종 첨가제와 주원료인 섬유의 유출을 방지할 수 있다는 점 등을 들 수 있다.<sup>1)</sup> 또한 폐수를 방류치 않으며 용수 사용량을 감소시킬 수 있다면, 구미 지역에서 시도되고 있는 바와 같이 고지의 수급이 용이한 대도시 주변으로 생산 시설을 위치시켜 재생지를 생산함으로써 주원료 수급에 소요되는 물류비용을 절감할 수 있다.

그러나 폐수를 배출하지 않는 공정수의 폐쇄화에는 다음과 같은 단점이 따르는데 무엇보다 용수 내의 오염물질 축적으로 인한 문제점을 들 수 있다.<sup>2,3)</sup> 공정수 내에 부유물질(suspended solid)이 축적되면 먼저 초지시의 탈수속도가 저하되고 dirt가 증가하며 와이어나 펄트 등의 초조용구가 오염되는 문제점이 있다. 따라서 초조용구의 수명이 단축되고 초지기의 마모가 심화되며 스케일 발생과 아울러, 동일한 수준의 종이 물성을 유지하기 위하여 첨가되는 각종 첨가제의 첨가수준을 증가시켜야 하는 문제점이 발생된다. 부유물질 이외에 용존물질(dissolved solid)의 함량이 증가되면 초지기의 부식이 일어나며 계 내에 거품과 함께 피치와 각종 침전물이 형성되고 슬라임과 박테리아가 증가하면서 악취가 발생하는 문제점이 있다.<sup>4)</sup> 오염물질의 축적과 함께 공정수 폐쇄화에 따른 또 다른 단점으로서 계 내의 열 축적을 들 수 있다. 오염된 공정수의 온도 상승은 진공펌프의 효율 저하와 종이의 사이즈도 저하를 유발하며 또한 배출수의 온도를 낮추기 위해서 냉각탑을 설치해야 하는 등의 시설비 부담이 추가로 요구된다.

이러한 공정수 폐쇄화에 따른 문제점을 극복하고 장점을 더욱 발전시키기 위해서는 무엇보다 먼저 공정수 처리 시스템의 개선 및 최적화가 선행되어야 한다. 일반적으로 제지공정의 폐수처리는 3가지 단계로 구분할 수 있는데, 먼저 일차 처리를 통해 폐수 내의 부유물질을 제거하고 이차 처리 단계에서 화학적 및 생물학적 처리를 통해 일차 처리로서 제거할 수 없는 용존물질 등을 제거

하게 된다. 이와 더불어 최근에는 폐수 무방류화를 위한 부가적인 처리로서 이차 처리 후에도 제거되지 못하는 이물질에 대한 삼차 처리가 도입되고 있으며 다양한 원리에 기초를 둔 수처리 개선 기술이 현장에 속속 응용되고 있는 실정이다. 특히 최근 선진 제국에서 시도되고 있는 새로운 수처리 기술 중 생물학적 처리에 바탕을 둔 혐기성 소화조는 제지공정의 오염수 내 부유 이물질을 먼저 DAF(dissolved air flotation) 처리를 통해 제거시킨 후, 혐기성 및 호기성 분해처리를 차례로 거치면서 용존 이물질을 메탄 가스 및 이산화탄소로 분해시키고 오염수를 다시 재활용하는 새로운 방법이다.<sup>5)</sup> 이러한 호기성 및 혐기성 소화조 처리는 용수 내에 잔존하는 전분 등의 유기물을 분해하고 악취를 없애며, 각종 유기산을 제거하여 pH를 낮추면서 COD와 BOD 등을 획기적으로 절감하는 효과가 있어 주목받고 있다. 그러나 이러한 폐수처리 기술의 현장적용은 기본적으로 해당 공정을 파악한 상태에서 지종 및 계절별 생산 조건의 변화를 고려하여 전체 공정에 미치는 처리 효과를 분석치 않으면 오히려 공정수 폐쇄화에 따른 문제점을 더욱 심화시키는 역효과를 초래할 수도 있다. 특히 제지 공정기술은 기계공업이나 전자공업의 기술처럼 실험실 규모의 개발기술이 직접 생산현장에 적용되는 것이 아니므로, 반드시 공정시험 단계를 거쳐 대규모 생산공정에 대한 안정성 및 경제성을 확인해야 할 필요성이 있다고 판단된다.

본 연구에서는 폐쇄화에 따른 제지공정수의 오염 정도와 그 영향을 예측하기 위하여 국산 골판지 고지(Korean old corrugated container, KOCC)와 골판지용 원지(testliner)를 사용하여 제지공정과 같은 조건으로 폐쇄화 모의실험을 실시하였다. 골판지와 원지를 각각 저농도 펄퍼로 펄핑하고 0.8%의 농도와 50℃의 온도를 유지하면서 팬펌프를 이용하여 일정시간 순환시킨 후 탈수시킴으로써 지료와 공정수를 분리하였다. 분리된 공정수를 이용하여 다른 골판지와 원지를 펄핑한 후 다시 순환시키기를 반복하여 공정수를 오염시키며 각 단계에서의 수질변화를 분석하였다. 수질변화에 따른 영향을 살펴보기 위해, 일반청수, 동일제지(주)의 공정수, 혐기성 소화조(upflow anaerobic sludge blanket, UASB)로 처리한 동일제지(주)의 공정수 및 상기한 실험으로부터 비롯된 오염수 등 4종류의 물을 각각 이용하여

저농도 펄퍼에서 KOCC를 펄핑한 후 지력증강제와 보류항상제를 투입하여 수초지하였으 며, 제조된 수초지의 보류와 종이 물성의 차이를 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

고지원료로서는 동일제지(주)의 국산 골판지 고지(Korean old corrugated container, KOCC)를 100% 사용하여 제조된 원지(testliner)와 태립포장(주)의 골판지(corrugated container board)를 각각 사용하였다. 여기서의 골판지 원지는 미표백 크라프트 펄프(unbleached kraft pulp, UKP)를 100% 사용하여 제조된 것이다. 건조 지력증강제로는 KL-342(유니코(주), 한국)를, 보류항상제로는 DR-3000(유니코(주), 한국)을 각각 사용하였으며 마이크로파티클 보류시스템을 적용하기 위해 벤토나이트를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

고지재생 시스템에서 공정수의 100% 재사용에 따른 수질의 변화를 예측하기 위하여 원지와 골판지를 각각 고지원료로 사용하여 비교하였다. 먼저 각각의 원료를 실험실 청수를 사용하여 4%, 50℃의 조건으로 저농도 펄퍼에서 펄핑한 후 0.8%로 희석하였다. 희석된 지료를 50℃의 온도로 유지시키면서 팬펌프를 이용하여 분당 50 L 정도의 유동상태로 3시간 이상 일정하게 지료를 순환시켰다. 일정시간이 지난 후에 0.8%의 지료를 탈수시켜 약 30% 농도로 탈수된 지료를 폐기하고 탈수시 취합된 오염수를 재사용하여 새로운 원지와 골판지를 각각 전술한 방법과 동일한 조건으로 펄핑한 지료를 탈수된 물과 탈수시 손실된 만큼의 양을 청수로서 보충하여 0.8%로 희석한 후 이전과 동일한 방법으로 처리하였다. 이와 같은 방법으로 원지의 경우 37회, 골판지 고지의 경우 50회의 재생공정을 반복함으로써 각 단계에서의 수질변화를 확인하였다. 변화된 수질측정을 위하여 원심분리한 후 부유물질을 제거하고 pH, 칼슘농도, 전

기전도도, 용존물질, 황화이온도, 음이온성 트래쉬, 화학적 산소 요구량 등을 측정하였다.

본 실험실의 청수, 동일제지(주)의 공정수, 삼성 엔지니어링(주)에서 UASB 공정을 거친 처리수, 그리고 앞서 설명한 실험실적으로 폐쇄화시킨 오염수의 4가지 물을 각각 사용하여 원지를 50℃에서 4% 지료농도로 저농도 펄핑한 후, 본 연구소에서 자체 제작한 RDA/HSF(Retention & Drainage Analyzer with Handsheet Former, 한국화학연구소)를 이용하여 건조지력증강제를 지료대비 0.17%로 첨가하면서 800 rpm으로 30초간 교반한 후, 보류항상제용 고분자를 지료대비 0.01%로 첨가하여 1500 rpm으로 30초간 교반하였으며, 800 rpm에서 벤토나이트를 지료대비 0.05% 첨가한 후 20초간 교반하여 150 g/m<sup>2</sup>의 원형수초지를 각각 제조하였다.

4가지 종류의 물을 사용하여 제조된 원형수초지의 파열강도를 측정하였고, 수초지 제작시 탈수된 각각의 물을 일정량 취하여 여과지(Whatman filter paper No. 42)를 사용하여 탈수된 미세분 함량을 측정하였으며, 본 실험실에서 자체 제작한 미세분 제거기(Fines Removal Apparatus Model KRICT F-101, 한국화학연구소)를 사용하여 측정된 전체 미세분 함량을 측정함으로써 미세분 보류율을 비교하였다. 보류율 측정과 수초지 제조에 사용된 RDA/HSF의 간단한 제원을 Table 1에 설명하였다.

**Table 1. Specifications of RDA/HSF used in this work**

Pulse Frequency	350 pulse/min
Pulse Power	44 cm <sup>3</sup> /pulse
Suction Power	92 cm <sup>3</sup> /pulse

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 폐쇄화 모의 실험에 따른 수질변화

원지와 골판지를 각각 37회와 50회에 걸쳐 무방류 반복실험을 행한 결과 전반적인 오염도가 한계치를 나타내었다. 먼저 Fig. 1에 도시한 pH의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 골판지 원지 재생공정의 폐쇄화로 인한 오염수는 반복의 횟수에 상관없이 6.5~7.0 사이를 유지했고 골판지에 의

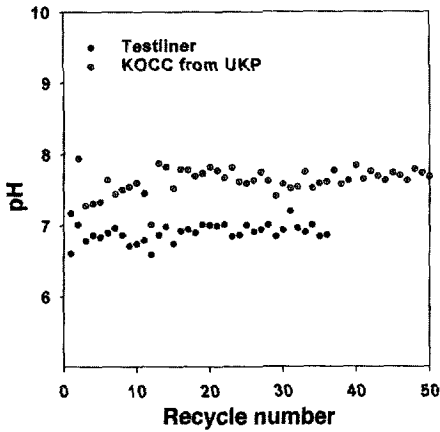


Figure 1. Effect of recycling number in zero discharge system on system pH.

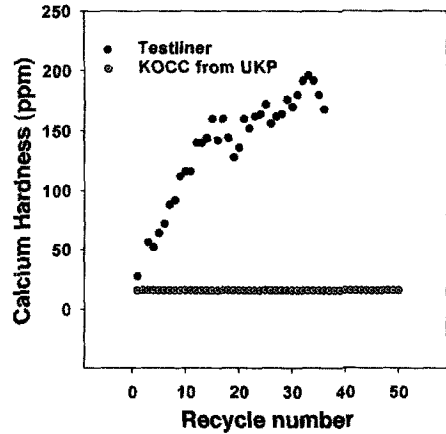


Figure 2. Effect of recycling number in zero discharge system on calcium hardness of recycling water.

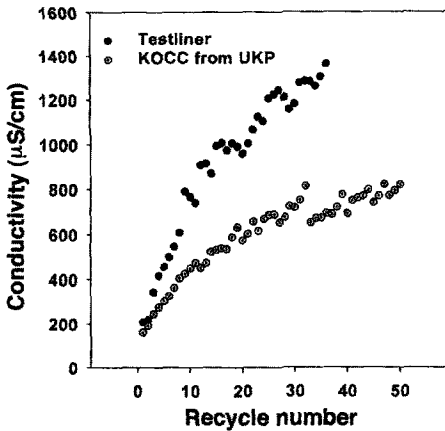


Figure 3. Effect of recycling number in zero discharge system on conductivity of recycling water.

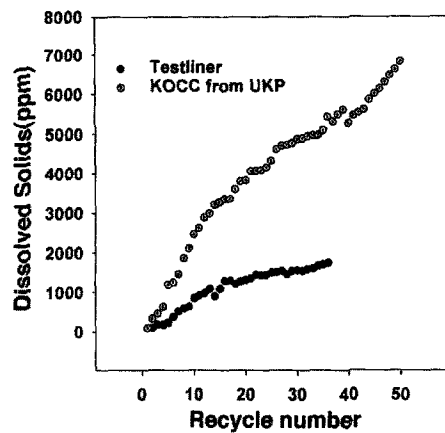


Figure 4. Effect of recycling number in zero discharge system on dissolved solids contents in recycling water.

한 오염수는 7.0~8.0 사이의 pH를 나타내었다. 이러한 원지와 골판지에 의한 오염수의 pH 차이는 골판지의 골심지 접착제로 사용된 알카리성의 Stein-Hall 전분에 의한 현상으로 생각된다.

Fig. 2에 도시한 바와 같이, 고지의 거듭된 재생처리로 제조되는 원지의 경우는 고지 내에 함유된 무기물질의 누적에 의하여 칼슘경도가 지속적으로 증가된 후 200 ppm 정도를 한계로 평형상태에 도달하는 경향을 보였으며, 골판지에 의한 오염수의 경우에는 순수 펄프인 미표백 크라프트 펄프(bleached kraft pulp, UKP)를 원료

로 제조된 골판지이므로 거의 탄산칼슘이 없으며, 따라서 용출될 수 있는 칼슘이온이 존재하지 않으므로 재생처리 반복횟수에 상관없이 18 ppm 정도의 칼슘경도를 유지하였다.

Fig. 3에 도시한 전기전도도의 변화를 살펴보면, 원지에 의한 오염수의 경우 1300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  이상으로 증가하고 있는 반면, 골판지 오염수의 경우에는 전분에서 비롯된 휘발성 유기산의 영향으로 비교적 완만한 증가를 보이면서 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  정도에서 평형상태에 도달하고 있다. 원지에 의한 오염수의 전기전도도가 골판지 오염수보다 전체적

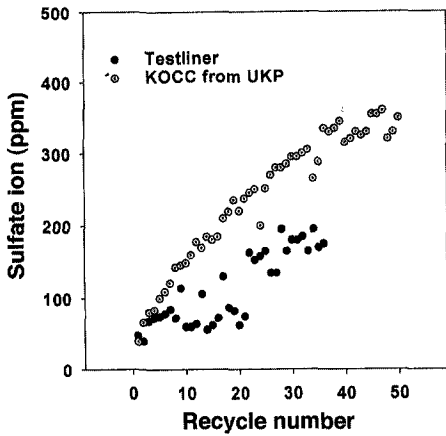


Figure 5. Effect of recycling number in zero discharge system on sulfate ion contents in recycling water.

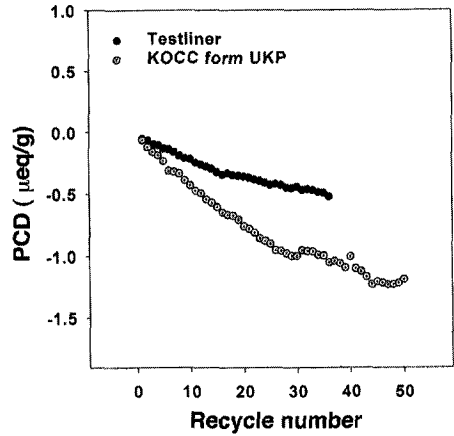


Figure 6. Effect of recycling number in zero discharge system on charge density of recycling water.

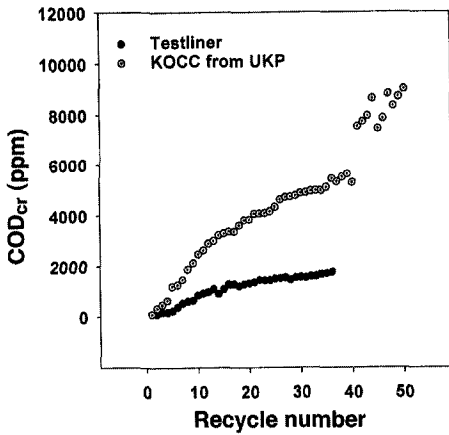


Figure 7. Effect of recycling number in zero discharge system on chemical oxygen demand of recycling water.

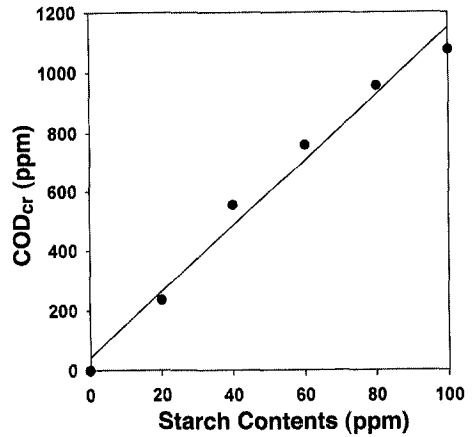


Figure 8. Dependence of chemical oxygen demand on starch content in water.

으로 높고 반복횟수가 증가할수록 그 격차 또한 증가하고 있는 바, 이것은 Fig. 2의 칼슘경도의 결과와 일치함을 확인할 수 있었다.

오염된 물 속에 존재하는 용존물질의 함량 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 전분이 함유된 골판지에 의한 오염수의 경우가 무기물질이 누적된 원지 오염수의 용존물질보다 현저히 많았고 증가폭에는 차이가 있었지만 양쪽 모두 반복횟수가 증가할수록 지속적인 증가를 보였다. 골판지 원지와 골판지에 의한 각각의 오염수 모두 재생처리의 반복횟수가 증가할수록 설페이트이온 함량이 증가함을

Fig. 5의 결과로부터 알 수 있었으나, 산성조건에서 제조된 골판지에 의한 오염수가 중성초치된 원지의 경우보다 이온 축적량이 많음을 보여 주고 있다.

Fig. 6에 도시한 음이온성 트래쉬의 변화를 살펴보면, 원지에 의한 오염수보다 전분을 포함하고 있는 골판지가 전분 분해의 결과로 생성되는 유기산의 영향으로 인하여 재생처리의 반복횟수가 증가할수록 큰 폭으로 증가하고 있다. 이러한 결과는 Fig. 7에서 도시한 CODcr의 결과와 일치한다. 청수에 인위적을 투입한 전분이 CODcr에 미

치는 영향을 Fig. 8에 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 전분의 함량이 증가함에 따라 CODcr가 직선적으로 증가하는 결과로부터, Fig. 7에 나타난 골판지에 의해 오염된 공정수의 CODcr이 증가하는 주원인은 골판지 고지 내에 존재하는 전분인 것으로 생각된다. 따라서 골심지 접착제로 사용한 전분을 다량 함유한 골판지 고지의 경우 Fig. 7에서 알 수 있듯이 재활용의 횟수가 증가할수록 지속적인 증가를 보였으며, 상대적으로 전분이 거의 존재하지 않는 원지에 의한 오염수는 그 증가폭이 미미하였다.

### 3.2. 수질에 따른 보류도와 물성의 영향

수초지 제조시 탈수압력에 펄스를 부여함으로써 실제 초지공정과 유사한 탈수조건을 제공할 수 있도록 설계, 제작된 RDA/HSF를 사용하여 원형 수초지를 제조하고 탈수된 물의 부유물질을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 실험에 사용된 4가지 물의 처리조건은 Table 2에 설명하였다. Fig. 9의 Control로 표기된 첨가제를 사용하지 않고 4가지 종류의 물로만 처리된 경우, 실험실적 폐쇄화 처리된 물(Table 2, D), 동일 제지(주)의 공정수(B), UASB 처리수(C), 그리고 실험실의 청수(A)의 순서로 더 많은 부유물질이 측정되었으며, 지력증강제와 보류시스템을 적

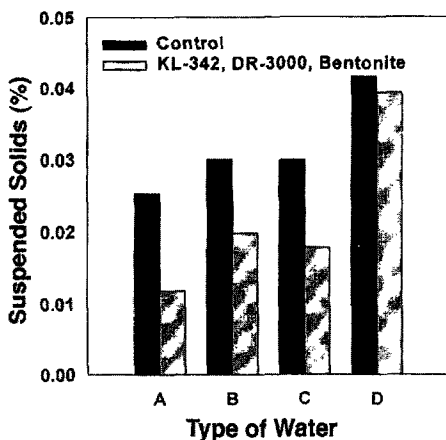


Figure 9. Effect of water condition on suspended solids in recycling water: KL-342; 0.17%, DR-3000; 0.01%, bentonite; 0.05%.

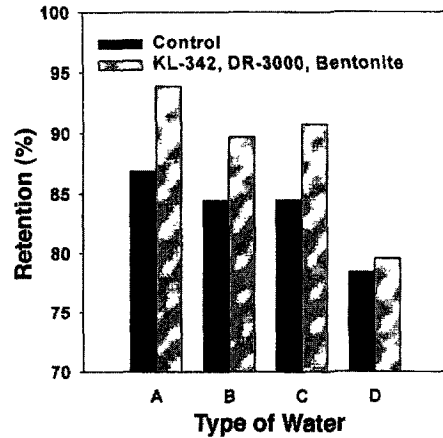


Figure 10. Effect of water condition on retention: KL-342; 0.17%, DR-3000; 0.01%, bentonite; 0.05%.

용한 경우에는 부유물이 응집되어 수초지 내에 보류됨으로써 전체적으로 부유물질이 감소하였으나 그 각각의 수질에 따른 차이는 약품을 첨가하지 않은 경우와 동일한 경향을 유지하였다. 이상의 결과로부터 유의할 점은 Fig. 9, (D)의 폐쇄화 처리된 공정수에서 볼 수 있는 바와 같이, 약품첨가에 의한 부유물질의 감소효과가 (A), (B), 혹은 (C)의 경우에 비해 현저히 저하됨을 알 수 있었다. 이는 폐쇄화에 따라 Figs. 1-7에 도시한 바와 같이 수질이 전반적으로 급격히 저하하는 것에 따른 것으로, 단순한 무방류시스템의 채택으로는 초지가 불가능함을 단적으로 나타내고 있다.

Fig. 10에 도시한 보류율을 비교해 보면, 보류시스템을 적용하지 않은 경우에는 역시 청수가 가장 좋은 보류율을 나타냈고 공정수와 UASB 처리수는 거의 같은 보류율을 보였으며, 실험실적으로 오염시킨 폐쇄화수는 가장 낮은 보류율을 나타냈다. 보류시스템을 적용하였을 때 청수는 8% 정도의 보류도 향상효과를 보였으며 다음으로 UASB 처리수가 6%, 공정수가 5%, 그리고 실험실적 폐

Table 2. Kinds of water used in this work

No.	Water
A	Tab water
B	Process water from Dongll
C	UASB treated water from Samsung
D	Closed water by KRICT

쇄화수는 1% 정도의 보류도 향상을 보였다. 다시 말하면 청수, UASB 처리수, 공정수, 실험실적 폐쇄화수의 순서로 그 보류시스템 효율을 확인할 수 있었으며, 이는 전술한 Fig. 9의 경우와 동일한 결과로서, 계 내의 불순물 축적은 첨가된 약품의 효율감소와 직결됨을 보여 주고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 무방류화 시스템에 따른 제지 공정수의 변화를 살펴보기 위해 실험실적으로 폐쇄화 처리를 행함으로써 공정수의 오염 정도와 그로 인한 영향을 예측할 수 있는 여러 가지 결과를 얻을 수 있었다. 골판지 고지 재생공정의 공정수 폐쇄화로 인한 일차적인 변화는 누적되는 COD와 이온성 물질이 대부분이며 양이온성 고분자 전해질의 성능을 저하시키는 음이온성 트래쉬가 고지 중에 존재하는 전분양에 크게 영향받고 있는 사실을 원지와 골판지 각각에 대한 반복된 폐쇄화 실험에서 확인할 수 있었고, 또한 여러 가지 저급 혼합폐지로 이루어진 국산 골판지 고지는 제지설비의 오염과 첨가제의 효율을 저하시키는 칼슘이온의 누적이 심각함을 알 수 있었다. 그리고 재생 공정상에서 누적되는 다양한 성분들이 미세분 보류도를 감소시키는 현상 또한 4종류의 용수 비교 실험에서 명확히 확인할 수 있었다.

따라서 고지 재생공정에 무방류화 시스템을 적용하기 위해서는 본 실험에서 예측한 공정수 오염의 주원인인 전분과 칼슘이온의 제거 또는 감소방

안을 반드시 강구해야 할 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 중점연구개발사업(과제번호: KN-9850, 과학기술부)의 일환으로 수행되었으며, 공정수 시료를 제공해 준 삼성엔지니어링(주) 연구소의 김용환 박사와 한기철 전임 및 동일제지(주)의 김진두 부장과 전호경 대리께 감사드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. Barnett, D. J., and Grier, L., Pulp and Paper 70(4):89 (1996).
2. Morley, M. J., Paper Technol. 31(12):41 (1990).
3. Morley, M. J., Paper Technol. 37(5):93 (1996).
4. Barnett, D. J., and Grier, L., Pulp and Paper, 70(3):161 (1996).
5. Driessen, W. J. B. M., Haberts, L. H. A., and Groeneveld, N., 2nd Specialized IAWQ Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, Athens, p. 136 (1996).
6. Springer, A. M., Dullforce, J. P., and Wegner, T. H., Tappi J. 68(4):78 (1985).